ÜBER DAS VERHALTEN
VON
ACETALDEHYD
GEGEN ALKOHOLE UND PHENOLE UNTER DER EINWIRKUNG VON SALZSÄUREGAS.

INAUGURAL-DISSERTATION
ZUR ERLANGUNG DER
PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE
VORGELEGT DER
HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT
DER
ALBERT-LUDWIGS-UNIVERSITÄT
ZU
FREIBURG IM BREISGAU
VON

ERNST TRAINER.
AUS GRÜNE IN WESTFALEN.

FREIBURG I. B.
UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON CHR. LEHMANN.
1886.

Dem Andenken

seiner

Theuren Eltern

in dankbarer Erinnerung gewidmet

vom

Verfasser.

Nachdem Wurtz und Frappoli[1]) zuerst durch Einwirkung von Salzsäuregas auf alkoholische Aldehydlösung einen leicht zersetzlichen, chlorhaltigen Körper erhalten hatten, dessen Analyse ziemlich auf einen einfach chlorirten Diaethylaether stimmte, wiederholten Lieben und später Geuther und Bachmann[2]) den Versuch und konstatirten wirklich durch gutstimmende Analysen das Entstehen des Monochlordiaethylaethers vom Siedepunkt 97—98° C.

Da diese Reaction eine gute Methode zur Darstellung einfach chlorirter Aether zu liefern schien und bis jetzt auf diese Weise nur der erwähnte Monochlordiäthyläther dargestellt war, so habe ich auf Veranlassung des Prof. Dr. A. Claus versucht, auf demselben Wege einfach chlorirte, gemischte Aether darzustellen.

Zu diesem Zweck wurde zunächst Acetaldehyd und Isobutylalkohol zur Anwendung gebracht und zwar unter den von Bachmann angegebenen Bedingungen. Das Resultat war aber nicht der erwartete Monochloräthylisobutyläther, sondern ein Diisobutylacetal. (Bei einem wiederholten Versuch wurde auch, wie später näher beschrieben, wenig Monochloräthylisobutyläther nachgewiesen). Bei einem darauf mit Acetaldehyd und absolutem Aethylalkohol angestellten Versuch erhielt ich

[1]) Ann. Chem. und Pharm. 108, 226.
[2]) Ann. Chem. und Pharm. 218, 43.

unter denselben Bedingungen allerdings Monochlordiäthyläther, daneben aber fast ebensoviel Diäthylacetal.

Diese nicht erwarteten Resultate veranlassten mich, meinen ursprünglichen Plan fallen zu lassen und lediglich die Einwirkung von Salzsäuregas auf die Gemische von Acetaldehyd und den verschiedenen Alkoholen und Phenolen bei verschiedenen Mengenverhältnissen zu studieren und, soweit möglich, die Bedingungen festzustellen, unter denen einmal ein Chloräther, das andere mal andere Produkte entstehen.

Versuche wurden angestellt mit Methyl-, Aethyl-, Isobutyl- und Isoamylalkohol, ferner mit Phenol, α- und β-Naphtol.

Die Mengenverhältnisse wurden verschieden genommen: sie sind bei der Beschreibung der einzelnen Versuche näher angegeben.

Die Alkohole wie der Aldehyd waren völlig rein. Die Temperatur, bei der gearbeitet wurde, war stets unter 0^0 C.

Das Salzsäuregas wurde immer aus conc. Salzsäurelösung entwickelt, welche gelinde erhitzt wurde, während gleichzeitig conc. Schwefelsäure langsam hinzutropfte

Einwirkung von Salzsäuregas auf ein Gemisch von Acetaldehyd und Methylalkohol.

Versuch I.

44 grm. Acetaldehyd wurden mit 32 grm., d. h. mit der auf einen Monochloräthylmethyläther berechneten Menge, Methylalkohol gemischt und bei einer Temperatur unter 0° C. so lange trockenes Salzsäuregas eingeleitet, bis dies, ohne weiter mehr zu reagiren, durch die Flüssigkeit hindurchging.

Das Reactionsproduct besteht aus zwei Schichten, von denen die untere eine höchst concentrirte Lösung von Salzsäure in dem bei der Reaction gebildeten Wasser ist, während die obere, ätherartige, etwas unverändertes Ausgangsmaterial und die neu entstandenen Verbindungen enthält.

Da, wie schon Bachmann gezeigt hat, die conc. Salzsäure schon bei wenig gesteigerter Temperatur zersetzend auf die obere Schicht einwirkt, wurden sofort beide mittelst Scheidetrichters getrennt. Die untere Schicht, welche nur wenig der neuen Verbindungen enthält, wurde nicht weiter berücksichtigt.

Um das eigentliche Reactionsproduct von den nicht unbedeutenden Mengen gelöster Salzsäure zu befreien, wurde längere Zeit im Wasserbade auf etwa 50° C. erhitzt, bei welcher Temperatur ein beträchtlicher Theil Salzsäuregas entwich. Bei einem darauf angestellten Destillationsversuch zeigte sich, dass noch so viel Salzsäure vorhanden, dass an eine Fractionirung nicht zu denken war.

Es wurde jetzt das ursprüngliche Reactionsproduct mit festem Calciumcarbonat und schliesslich mit einer conc. wässrigen Lösung von Kaliumcarbonat versetzt, bis alle freie Salzsäure entfernt war.

Die durch das ausgeschiedene Chlorcalcium und Chlorkalium breiig gewordene Masse wurde zur Entfernung dieser unorganischen Körper mit möglichst wenig Wasser versetzt und dann die abgeschiedene, obere, leichte Schicht abgehoben und mittelst Chlorcalcium getrocknet.

Diese Methode zur Entfernung der freien Salzsäure erwies sich als wenig vortheilhaft, da zu viel Substanz verloren ging. Es blieb so wenig Flüssigkeit übrig, dass eine fractionirte Destillation mit Erfolg nicht vorgenommen werden konnte.

Bei einem Destillationsversuch konnte nur constatirt werden, dass unter Abscheidung von Salzsäure fortwährend Zersetzung eintrat, die sich auch durch Braunfärbung der Flüssigkeit und durch den brenzlichen Geruch der übergehenden Tropfen documentirte.

Um über die Natur der erhaltenen Körper näheren Aufschluss zu gewinnen, wurde versucht, in der jedenfalls Chlor enthaltenden Verbindung dieses durch ein Oxalkyl zu ersetzen. Gelang dies, so mussten aetherartige Producte entstehen, welche leichter zu reinigen und zu fractioniren waren.

Das wie oben erwähnt erhaltene Product wurde, ohne gänzlich von der gelösten Salzsäure befreit zu werden, mit Chlorcalcium getrocknet und dann unter gelindem Erwärmen am Rückflusskühler auf dem Wasserbade breiiges Natriumisobutylat zugesetzt, bis kein Chlornatrium mehr ausfiel. Da das Alkoholat heftig einwirkt, muss es allmählich zugefügt werden.

Die bei dieser Operation erhaltenen Körper konnten nur ätherartiger Natur sein und es war dann anzunehmen, dass sie in Wasser so gut wie unlöslich sein würden.

Der Versuch bestätigte dies, denn die Flüssigkeit konnte ohne grossen Verlust von dem Chlornatrium durch Waschen mit Wasser und Abheben der leichten, aetherischen Schicht befreit werden.

Die so erhaltene, chlorfreie Flüssigkeit enthielt vor allem viel überschüssigen Isobutylalkohol, der sich durch Destillation schlecht entfernen liess.

Da, wie schon erwähnt, neben Alkoholen wohl nur aetherartige Verbindungen vorhanden sein konnten, so war anzunehmen, dass ohne Gefahr für letztere die Alkohole durch Behandeln mit Natrium entfernt werden konnten.

Man erhält nun wirklich auf diese Weise ein völlig alkohol- und auch wasser-freies Product, aber da Alkohole in zu grossem Ueberschuss vorhanden, so ist die Methode nicht nur langwierig, sondern auch mit merklichen Verlusten verknüpft.

Denn, da das gebildete Alkoholat sich bald ausscheidet und sehr viel Krystallalkohol braucht und letzterer dann für weiteres Natrium unzugänglich ist, so muss häufig alles Flüssige abdestillirt und von neuem mit Natrium behandelt werden, bei welchen wiederholten Operationen Verluste nicht wohl vermieden werden können.

Besser, aber auch kostspieliger, wird die Methode, wenn das gebildete Alkoholat durch Zusatz eines Halogenalkyles immer zersetzt wird. Nimmt man eine passende Halogenverbindung, so kann je nachdem ein niedrig oder hochsiedender Aether entstehen, der dann leichter durch Destillation entfernt werden kann.

Auf diese Weise habe ich durch Zusatz von Benzylchlorid den Benzylisobutyläther erhalten, der, seines hohen Siedepunktes wegen, leicht zu entfernen war. [1])

---

[1]) Der Benzylisobutyläther siedet bei 207—211° C. (uncorr.)

Eine andere Methode zur Beseitigung der Alkohole fusst auf deren leichter Oxydirbarkeit durch Kaliumpermanganat gegenüber der Beständigkeit ätherartiger Verbindungen gegen dieses Oxydationsmittel.

Ein Oxydationsversuch, angestellt mit Diisobutylacetal mittelst Kaliumpermanganatlösung in der Kälte ergab, dass nach dreiwöchentlicher Einwirkung nur etwa 5% des Acetals zerstört waren, während Isobutylalkohol z. B. sofort oxydirt wird.

Die restirenden ätherartigen Verbindungen lassen sich von dem ausgeschiedenen Braunstein nur durch Destilliren mit Wasserdampf trennen.

Das von Alkohol und Wasser befreite Reactionsproduct ging bei der Destillation zwischen 60° und 170° über. Durch Fractionirung wurden daraus drei Produkte erhalten und zwar eins vom Siedepunkt 64°—67° C., etwas mehr vom Siedepunkt 125°—130° C. und sehr wenig vom Siedepunkt 170° (uncorr.).

Die weiter unten angeführten Verbrennungen ergaben für erstere Verbindung die Zusammensetzung eines Dimethylacetals, für die zweite die eines Methylisobutylacetals und für die letzte die eines Diisobutylacetals.

Es hatte sich also bei der beschriebenen Reaction neben Monochloräthylmethyläther fast ebensoviel Dimethylacetal gebildet.

Das Auftreten geringer Mengen von Diisobutylacetal erklärt sich leicht, wenn man annimmt, dass bei der

---

Er besitzt einen an aromatische Verbindungen erinnernden Geruch.

0,279 grm. ergaben bei der Verbrennung: 0,825 grm. CO_2 und 0,246 grm. H_2O, d. h. 80,64% C. und 9,79 H.

Für die Formel $C_7 H_7 OC_4 H_9$.

Berechnet:	Gefunden:
C= 80,48%.	80,64%.
H= 9,75%.	9,79%.

Reaction nicht nur Aldehyd und Alkohol, sondern auch Aldehyd und Aldehyd, wenn auch nur untergeordnet, aufeinander wirken.

In diesem Falle entsteht nach Lieben[1]) und Laatsch[2]) eine von Ersterem Aethylidenoxychlorid genannte Verbindung, die als ein symmetrischer α-Dichlordiäthyläther aufzufassen ist.

Dieser Körper liefert nach Laatsch[2]) mit alkoholhaltigen Alkoholaten neben Aldehyd ein Acetal des betreffenden Alkohols.

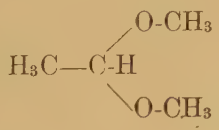
Es hat demnach Isobutylat auf die sicher gebildeten, geringen Mengen des Dichloräthers eingewirkt unter Bildung von Aldehyd und Diisobutylacetal.

Der Aldehyd ist theils in der stark alkalischen Lösung verharzt, theils entwichen.

Verbrennungen.

0,205 grm. der bei 64°—67° siedenden Flüssigkeit ergaben 0,3995 grm. CO_2 und 0,2105 grm. H_2O, d. h. 56,16% C. und 11,41% H.

Für Dimethylacetal von der Formel:



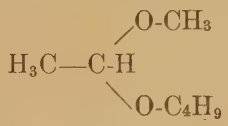
Berechnet:	Gefunden:
C= 53,3%.	53,16%.
H= 11,1%.	11,41%.

---

[1]) Ann. Chem. und Pharm. 178, 47.
[2]) Ann. Chem. und Pharm. 218, 17.

0,3145 grm. der bei 125°—130° C. siedenden Flüssigkeit ergaben 0,731 grm. CO_2 und 0,344 grm. H_2O; d. h. 63,37% C. und 12,15% H.

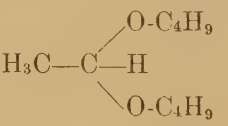
Für Methylisobutylacetal von der Formel:



Berechnet:	Gefunden:
C= 63,63 %	63,37%
H= 12,12 %	12,15%

0,3005 grm. der bei 170° C. (uncor.) siedenden Flüssigkeit ergaben 0,7575 grm. CO_2 und 0,3475 grm. H_2O; d. h. 68,7% C. und 12,84% H.

Für Diisobutylacetal von der Formel:



Berechnet:	Gefunden:
C = 68,96%.	68,7%.
H = 12,64%.	12,84%.

Versuch II.

Es wurden 80 ccm. Acetaldehyd mit 160 ccm. Methylalkohol gemischt, in eine Kältemischung von Eis und Kochsalz gestellt und trocknes Salzsäuregas bis zur völligen Sättigung durchgeleitet.

Eine durch gebildetes Wasser bedingte Trübung der Masse zeigte den Beginn einer Reaction an, aber bald klärte sich die Flüssigkeit wieder und es war nur eine Volumzunahme zu beobachten und nicht, wie beim vorigen Versuch, die Bildung von zwei Schichten. Die völlig klare Flüssigkeit wurde, um sie von gelöster Salzsäure, Wasser nnd Alkohol zu befreien, mit geschmolzenem Chlorcalcium versetzt und dann gleichzeitig mit Calciumcarbonat behandelt, bis alle Salzsäure abgestumpft war. Da, wie ein Destillationsversuch gezeigt, alle Flüssigkeit unter 100° C. überging, so wurde, um sie von den unorganischen Körpern zu trennen, auf dem Chlorcalciumbad abdestillirt. Bei der darauf vorgenommenen fractionirten Destillation ging der grösste Theil von 55°—70° C. über nur bei den letzten Tropfen, als schon deutliche Zersetzung eintrat, stieg das Thermometer über 100° C.

Die Hauptmasse zeigte nachweisbare Mengen von Chlor.

Die von 60°—70° C. siedende Fraction, etwa $^4/_5$ der ganzen Masse, wurde mit geschmolzenem Chlorcalcium längere Zeit behandelt und zeigte dann einen Siedepunkt von 63—65° C. Die Verbrennung ergab das bekannte Dimethylacetal.

Verbrennung.

0,313 grm. lieferten 0,61 grm. CO_2 und 0,3165 grm. H_2O, d. h. 53,13% C. und 11,23% H.

Für Dimethylacetal.

Berechnet:	Gefunden:
C = 53,3 %.	53,13 %.
H = 11,1 %.	11,23 %.

Die Fraktion 55°—60° C. wurde zusammen mit einer neu dargestellten Menge des ursprünglichen, möglichst von Wasser befreiten Reactionsproduktes mit Natriumisobutylat versetzt, bis kein Chlornatrium mehr gebildet wurde. Das mit Wasser gewaschene und mittelst Scheidetrichters von letzterem möglichst getrennte Product wurde mit Natrium völlig gereinigt und dann der fractionirten Destillation unterworfen.

Der grösste Theil war wieder Dimethylacetal vom Siedepunkt 63°—65° C.

Der Rest zeigte den Siedepunkt des Methylisobutylacetals 124°—128° C.

Eine Verbrennung ergab auch darauf genügend stimmende Resultate.

Verbrennung.

0,293 grm. lieferten 0,679 grm. CO_2 und 0,3225 grm. H_2O, d. h. 63,2 % C. und 12,228 % H.

Für Methylisobutylacetal

Berechnet:	Gefunden:
C = 63,63 %.	63,2 %.
H = 12,12 %.	12,228 %.

Demnach bildet sich unter den angeführten Bedingungen vorwiegend Dimethylacetal und nur wenig Monochloraethylmethylaether.

Versuch III.

Aldehyd mit der dreifachen bis vierfachen Menge Methylalkohol gemischt, wurde wie in den vorigen Versuchen angegeben behandelt.

Das wie früher mit Natriumisobutylat behandelte und gereinigte Product lieferte bei der fractionirten Destillation (neben Isobutylalkohol) nur Dimethylacetal.

Einwirkung von Salzsäuregas auf ein Gemisch von Acetaldehyd und Aethylalkohol.

Versuch I.

75 ccm. Acetaldehyd wurden mit 150 ccm. Alkohol versetzt und bei einer Temperatur unter 0° C. mit Salzsäuregas behandelt. Als dies nicht mehr einwirkte, wurde die gebildete, obere Schicht abgehoben und längere Zeit in warmes Wasser gestellt.

Das so möglichst von Salzsäure befreite Product wurde mit Natriumisobutylat versetzt, bis alles Chlor als Chlornatrium vorhanden war.

Das mit wenig Wasser gewaschene Product wurde mit Calciumoxyd getrocknet und dann der fractionirten Destillation unterworfen.

Es wurden so von dem überschüssigen Aethylalkohol und Isobutylalkohol wieder drei Produkte getrennt.

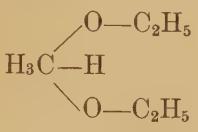
Wie die nachfolgenden Analysen zeigen, war ein Diaethylacetal vom Siedepunkt 103°—106° C., dann ein Aethylisobutylacetal vom Sp. 155°—165° C. und endlich wieder Diisobutylacetal vorhanden.

Das Auftreten des letzteren erklärt sich in derselben Weise, wie beim Versuch I mit Methylalkohol angegeben.

Verbrennungen.

0,4015 grm. des bei 103° — 106° C. siedenden Körpers ergaben 0,897 grm. CO_2 und 0,44 grm. H_2O, d. h. 60,92 % C. und 12,17 % H.

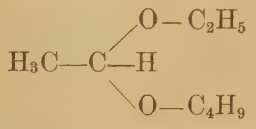
Für Diaethylacetal von der Formel:



Berechnet:	Gefunden:
C=61,01 %.	60,92 %.
H=11,86 %.	12,17 %.

0,2196 grm. des bei 155° — 165° C. siedenden Körpers ergaben 0,5322 grm. CO_2 und 0,248 grm. H_2O, d. h. 65,61 % C. und 12,54 % H.

Für Aethylisobutylacetal von der Formel:



Berechnet:	Gefunden:
C=65,75 %.	65,61 %.
H=12,32 %.	12,54 %.

Die Analyse der bei 165°—171° C. siedenden Fraction stimmte nicht ganz auf Diisobutylacetal, aber immerhin genügend, um keinen Zweifel am Vorhandensein eines solchen Acetals aufkommen zu lassen. Es war zu wenig Substanz, um ein reines Product daraus herstellen zu können.

Wie dieser Versuch zeigt, entsteht auch beim Aethylalkohol unter den angeführten Bedingungen nicht ausschliesslich ein Monochlordiaethylaether, sondern neben diesem fast ebensoviel Diaethylacetal. Auch wird hierbei der symmetrische α-Dichloraether gebildet.

Versuch II.

Bei diesem zweiten Versuch kam noch mehr Aethylalkohol zur Anwendung wie beim vorigen. Das genau wie vorher mit Natriumisobutylat u. s. w. behandelte Product lieferte wesentlich dieselben Körper wie der vorige Versuch.

Diaethylacetal war vorwiegend vorhanden, Aethylisobutylacetal weniger und ausserdem noch Etwas höher siedendes, von dem nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden konnte, ob es Diisobutylacetal sei.

Nach diesem Versuch hat es den Anschein, als ob sich bei Anwendung von Aethylalkohol der einfach chlorirte Aether leichter bildet, wie bei anderen Alkoholen, da er auch bei bedeutendem Ueberschuss von Alkohol immer noch sicher nachweisbar auftritt, während, wie später näher angeführt wird, beim Amylalkohol z. B. dies nicht mehr der Fall ist.

Einwirkung von Salzsäuregas auf ein Gemisch von Acetaldehyd und Isobutylalkohol.

Versuch I.

Wie bei allen vorigen Versuchen wurde in ein Gemisch von Acetaldehyd (44 grm.) und Isobutylalkohol (74 grm.) unter Abkühlung unter 0° C. trocknes Salzsäuregas eingeleitet, bis dasselbe nicht mehr einwirkte. Von den entstandenen zwei Schichten wurde die obere sofort abgehoben und behufs Befreiung von der gelösten Salzsäure mit einer wässrigen Lösung von Ammoniumcarbonat behandelt; dann wurde mit wässrigem Chlorcalcium gewaschen, mit festem getrocknet und destillirt.

Der grösste Theil der Flüssigkeit ging von 165° bis 175° C. über und enthielt Chlor nur spurenweise als Verunreinigung.

Von dem über Aetzkali destillirten, bei 169° bis 172° C. siedenden und nunmehr chlorfreien Körper ergaben die Analysen Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt, der ziemlich auf Diisobutylacetal stimmte.

Wurde das Product durch Behandlung mit Natrium völlig von Alkohol und Wasser befreit, so zeigte dasselbe den constanten Siedepunkt 170° C. (uncorr.) und die unten aufgeführte Verbrennung ergab, dass sich in der That das besagte Acetal gebildet hatte.

Der kleinere, niederer siedende Theil des Reactionsproduktes war nicht unzersetzt destillirbar; es entwich fortwährend Salzsäure und im Kolben blieb verhältnissmässig viel Schmiere zurück.

Aller Wahrscheinlichkeit nach war der erwartete Monochloräthylisobutyläther vorhanden.

Seiner offenbar leichten Zersetzlichkeit halber wurde auch hier von seiner Isolirung Abstand genommen und er wie die früheren Chloräther als Acetal nachzuweisen versucht.

Zu dem Zweck wurde wie bei den vorigen Versuchen das Reactionsproduct mit Natriumäthylat behandelt, dann mit Wasser gewaschen und mit festem Chlorcalcium getrocknet.

Bei der darauf vorgenommenen Destillation ging der grösste Theil wieder von 160°—175° C. über und war, wie die Analyse der mit Natrium gereinigten Flüssigkeit ergab, das bei 170° C. (uncorr.) siedende Diisobutylacetal.

Ein kleinerer Theil des Productes siedete von 155°—162° C. und ergab bei der Analyse Zahlen, die auf Aethylisobutylacetal stimmten.

Wird das bei oben beschriebener Reaction erhaltene ätherartige Product nach dem Trocknen mit Chlorcalcium für sich destillirt, so entweicht fortwährend unter steter Bräunung der Flüssigkeit Salzsäure. Destillirt oder erhitzt man am Rückflusskühler so lange, bis die Salzsäureentwicklung aufhört, so erhält man neben vielem Harz lediglich das bei 170° C. siedende Acetal.

Der vorhandene Monochloräther wird völlig zerstört.

Verbrennungen.

0,321 grm. des bei 170° C. (uncorr.) siedenden Produktes ergaben 0,8065 grm. CO_2 und 0,37325 grm. H_2O, d. h. 68,52% C. und 12,92% H.

Für Diisobutylacetal

Berechnet:	Gefunden:
C= 68,96%.	68,52%.
H= 12,64%.	12,92%.

0,297 grm. des bei 155°—162° siedenden Körpers gaben 0,713 grm. CO_2 und 0,338 grm. H_2O, d. h. 65,47% C. und 12,64%. H.

Für Aethylisobutylacetal

Berechnet:	Gefunden;
C = 65,75%.	65,47%.
H = 12,32%.	12,64%.

Versuch II.

Dieser Versuch wurde, wie schon früher angedeutet, zuerst angestellt, um analog dem von Lieben und Bachmann dargestellten Monochlordiäthyläther einen Monochloräthylisobutyläther zu erhalten. Es wurden zu diesem Zweck Aldehyd mit dem doppelten Volumen Isobutylalkohol gemischt und unter Abkühlung Salzsäuregas bis zur völligen Sättigung eingeleitet.

Das erste so erhaltene Product wurde direct der Destillation unterworfen und ergab, wie beim ersten Versuch schon bemerkt, neben viel Schmiere nur das bei 170° C. siedende Diisobutylacetal.

Bei einem wiederholten Versuche wurde das Reactionsproduct sofort mit Natriumisobutylat versetzt und, wie früher schon näher angegeben, gereinigt.

Es konnte so neben vielem Diisobutylacetal noch Monochloräthylisobutyläther als Aethylisobutylacetal nachgewiesen werden.

Da ein Chloräther als Acetal erst nach Behandlung des ursprünglichen Productes mit alkoholhaltigem Natriumalkoholat nachgewiesen wurde und nach einer Angabe von Geuther und Bachmann in Acetalen Alkoholradicale von höherem Kohlenstoffgehalt durch solche von niederem Gehalt ersetzt werden können (in der Hitze), so war die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass bei der Reaction überhaupt kein Monochloräther entstanden war, sondern dass das Aethylisobutylacetal aus dem vorhandenen Diisobutylacetal durch Einwirkung des Aethylalkohols bei Wasserdampftemperatur gebildet war.

Ein Versuch zeigte, dass dies nicht der Fall war.

Es wurde nämlich probehalber statt des reinen bei 21° C. siedenden Aldehyd's gewöhnlicher, unreiner in Anwendung gebracht.

Das mit diesem Aldehyd erhaltene Product wurde genau wie das vorige behandelt, lieferte aber bei der Destillation nur das Diisobutylacetal.

Wäre das Diisobutylacetal bei Wasserbadtemperatur mit Aethylalkohol der Umsetzung in der angedeuteten Richtung fähig, so müsste auch hier das Aethylisobutylacetal entstanden sein. Der unreine Aldehyd hatte keinen Chloräther geliefert, daher konnte auch kein davon abzuleitendes Acetal auftreten.

Versuch III.

Wird ein grösserer Ueberschuss von Isobutylalkohol genommen, etwa die drei bis vierfache Menge des verwendeten Aldehyds und das Reactionsproduct wie bei den vorigen Versuchen verarbeitet, so erhält man ausschliesslich das Diisobutylacetal.

Eine Verbrennung von dem bei 170° C. (uncorr.) siedenden Körper wurde nicht gemacht, da es keinem Zweifel unterliegen konnte, dass man es nur mit besagtem Diisobutylacetal zu thun hatte.

Einwirkung von Salzsäuregas auf ein Gemisch von Acetaldehyd und Isoamylalkohol.

Versuch I.

50 grm. Acetaldehyd wurden mit 100 grm., d. h. mit der für einen Monochloräthylisoamyläther berechneten Menge, Isoamylalkohol gemischt und wie bekannt behandelt. Von den gebildeten zwei Schichten wurde die untere entfernt und die obere längere Zeit im offenen Gefäss in heisses Wasser gestellt, um beigemengte Salzsäure möglichst zu entfernen.

Darauf wurde ein Theil des Productes mit Wasser gewaschen, mit festem Chlorcalcium getrocknet und destillirt.

Der Siedepunkt stieg bis 165° C. Das Destillat war gelb, zuletzt braun. Im Kolben blieb ein starker Rückstand von Kohle und Schmiere.

Das Produkt roch stark und angenehm obstartig wie verschiedene Amylverbindungen. Es war stark sauer, bildete mit Ammoniak Nebel, ohne aber bei der Destillation direkt Salzsäure abgegeben zu haben. Erst bei wiederholter Destillation traten Salzsäuredämpfe auf und das Thermometer stieg über 200° C.

Der nicht mit Wasser behandelte Theil des Reactionsproducts zeigte denselben Siedepunkt, Geruch u. s. w. wie der vorige, nur entwich von vorn herein stark Salzsäure und erst als das Thermometer 150° C. zeigte, liess diese Entwicklung nach. Auch hier stieg bei wiederholter Destillation das Thermometer über 200° C.

Da auch hier der jedenfalls gebildete Monochloräther seiner leichten Zersetzlichkeit halber durch Destillation nicht zu isoliren war, so wurde wie früher sein Vorhandensein durch Umwandlung in ein Acetal nachzuweisen versucht.

Zu dem Zweck wurde das ursprüngliche Reactionsproduct, nachdem wie schon angegeben die gelöste Salzsäure möglichst entfernt war, mit Natriumäthylat versetzt.

Das wie bei früheren Versuchen gereinigte Product ergab bei der fractionirten Destillation neben den überschüssigen Alkoholen als Hauptmasse eine bei 208° bis 211° C. siedende Verbindung und bedeutend weniger eines bei 158°—165° C. siedenden Körpers.

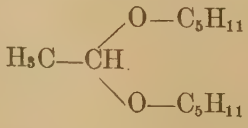
Die unten angeführten Analysen zeigen, dass ersterer Körper als Diisoamylacetal, letzterer als Aethylisoamylacetal anzusprechen ist.

Es haben sich demnach unter den angeführten Bedingungen noch nachweisbare Mengen eines Monochloräthylisoamyläthers gebildet. Da der erwähnte obstartige Geruch nach der Behandlung mit Alkoholat völlig verschwunden war und auch keines der beiden Acetale einen nur ähnlichen Geruch aufweisen, so scheint derselbe von dem Monochloräther herzurühren.

Verbrennungen.

0,276 grm. der bei 208°—211° C. siedenden Verbindung ergaben 0,718 grm. CO_2 und 0,322 grm. H_2O d. h. 70,94% C. und 12,92% H.

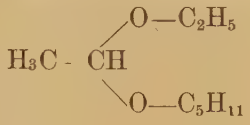
Für ein Diisoamylacetal von der Formel:



Berechnet:	Gefunden:
C = 71,28 %.	70,94 %.
H = 12,87 %.	12,92 %.

0,3515 grm. des bei 158 °—165 ° C. siedenden Körpers gaben 0,871 grm. CO_2 und 0,399 grm. H_2O, d. h. 67,57 % C. und 12,61 % H.

Für ein Aethylisoamylacetal von der Formel:



Berechnet:	Gefunden:
C = 67,5 %.	67,57 %.
H = 12,5 %.	12,61 %.

Versuch II.

Wird mehr Isoamylalkohol in Reaction gebracht und zwar ungefähr auf Diisoamylacetal berechnet und genau wie vorher verfahren, so tritt bei dem mit Wasser gewaschenen, getrockneten und destillirten Product der obstartige Geruch noch schwach auf.

Es gelingt aber nicht mehr, die Spuren von Chloräther, wie beim vorigen Versuch, als Acetal nachzuweisen. Bei der Destillation wird neben vielem Diisoamylacetal wenig niederer siedende Flüssigkeit erhalten, aus der kein einheitlicher Körper zu isoliren ist.

Die erhaltene Verbindung, von 208°—211° C. siedend, wurde nicht analysirt, da über ihre Natur kein Zweifel herrschen konnte.

Versuch III.

Bei Anwendung eines bedeutenden Ueberschusses von Isoamylalkohol trat der characteristische Geruch nicht mehr auf; die Destillation ergab nur das Diisoamylacetal und zwar in sehr guter Ausbeute. Auch hier schien eine Analyse zwecklos.

Die Resultate der vorstehenden Untersuchungen sind kurz folgende:

Bei der Einwirkung von Salzsäuregas auf ein Gemisch von Acetaldehyd mit irgend einem fetten Alkohol bei einer Temperatur unter 0° C. entstehen lediglich zwei Verbindungen.

Stets entsteht aus einem Mol. Aldehyd und zwei Mol. Alkohol unter Abspaltung von einem Mol. Wasser ein Acetal.

Unter geeigneten Bedingungen, d. h. wenn kein oder doch ein nicht zu grosser Ueberschuss von Alkohol vorhanden, entsteht aus einem Mol. Aldehyd, einem Mol. Alkohol und einem Mol. Salzsäure, ebenfalls unter Abspaltung von einem Mol. Wasser, ein einfach chlorirter Aether.

Ob der aus zwei Mol. Aldehyd und zwei Mol. Salzsäure unter Austritt von einem Mol. Wasser entstehende symmetrische α-Dichlordiäthyläther immer oder nur unter gewissen Bedingungen entsteht, konnte nicht mit genügender Sicherheit festgestellt werden.

Die vielleicht auftretenden Mengen waren jedenfalls zu gering, um sie, resp. die davon abzuleitenden Acetale, isoliren zu können. Nur in einzelnen Fällen, in denen die Siedepunkte der jeweils entstandenen Körper günstig lagen, konnte sein Auftreten mit einiger Sicherheit nachgewiesen werden.

Verhalten von Phenol, α-Naphtol und β-Naphtol gegen Acetaldehyd bei Gegenwart von Salzsäuregas.

Um im Anschluss an das Verhalten der fetten Alkohole dem Aldehyd gegenüber auch das der Phenole unter gleichen Bedingungen kennen zu lernen, wurden Versuche angestellt mit Phenol, α-Naphtol und β-Naphtol.

Schon Baeyer[1]) hat gezeigt, dass Phenole mit Aldehyden unter Bildung von harzartigen Körpern reagiren, und A. Michael[2]) zeigte später, dass die Reaction nicht auf der Anwesenheit eines Wasserentziehungsmittels beruht, sondern dass die Harzbildung durch die geringsten Spuren einer Mineralsäure bewirkt wird und dass einige dieser Harze bei Gegenwart von mehr Säure in krystallinische Verbindungen übergehen.

So erhielt Baeyer durch Einwirkung von Acetaldehyd auf Phenol bei Gegenwart von Schwefelsäure eine weiche, knetbare Masse, welche sich in Natronlauge mit blauer Farbe löste, über die er aber keine weitere Angabe gemacht hat.

Der von mir aus Aldehyd und Phenol durch Einwirkung von Salzsäuregas dargestellte Körper ist im Anfang auch knetbar, wird aber nach Befreiung von anhaftendem Phenol hart und spröde. Er löst sich auch leicht in Natronlauge, aber nicht mit blauer Farbe.

Zwischen dem Verhalten des α- und β- Naphtol hat sich bei meinen Untersuchungen ein merkwürdiger Unterschied ergeben.

Während nämlich α-Naphtol genau wie das Phenol einen im Anfang weichen, klebrigen, nach dem Reinigen aber harten, spröden Körper liefert, der in Laugen leicht

[1]) Berl. Ber. V, 25,

[2]) Amer. Chem. Journal 5, 338.

löslich, in Benzol, Petroläther aber unlöslich und aus keinem Lösungsmittel zur Krystallisation zu bringen ist, liefert β-Naphtol einen wesentlich anderen Körper.

Dieser krystallisirt zunächst schön und leicht und ist löslich in Benzol, Petroläther u. s. w. Vor allem aber ist er in Laugen absolut unlöslich, auch in der Hitze.

Während also in den aus **Phenol** und α-**Naphtol** erhaltenen Verbindungen die Hydroxylgruppe noch als solche vorhanden ist, die Körper also ihren phenolartigen Charakter beibehalten haben, — ist dies bei der aus β-**Naphtol** erhaltenen Verbindung nicht mehr der Fall. In diesem Körper ist jedenfalls der Aldehydrest, das Aethyliden, nicht **direkt mit dem aromatischen Kern**, sondern mit diesem **durch Vermittelung der Hydroxylgruppe** gebunden: d. h. die beiden erstgenannten Körper sind als Aethylidendiphenol resp. Aethyliden-di-α-naphtol, dagegen die β-Naphtol-Verbindung als ein Acetal, als Aethyliden-di-β-naphtyläther oder Di-β-naphtylacetal anzusprechen.

Es verhält sich demnach das β-**Naphtol genau wie ein fetter Alkohol,** d. h. die Hydroxylgruppe bildet den Angriffspunkt bei der Reaction, während bei den echten Phenolen, dem Phenol und α-Naphtol, die Hydroxylgruppe völlig intact bleibt und ein Wasserstoffatom des aromatischen Kernes in Reaction tritt.

Dasselbe Verhalten zeigen bekanntlich die fetten Alkohole den Phenolen gegenüber bei Einwirkung von Schwefelsäure: Während ein fetter Alkohol hiermit eine Aetherschwefelsäure bildet, also die Hydroxylgruppe angegriffen wird, wird bei einem Phenol ein Wasserstoffatom des Kernes durch den Schwefelsäurerest ersetzt: es entsteht eine Sulfonsäure.

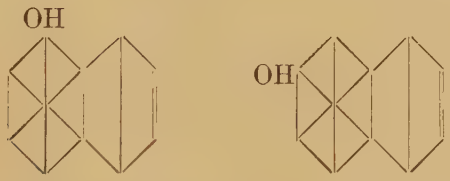
Dies verschiedene Verhalten der beiden Naphtole entspricht entschieden der Claus'schen Auffassung der Naphtalinformel, nach welcher nur **ein** rein aromatischer

Benzolkern vorhanden ist, während die übrigen Kohlenstoffatome mehr wie fettgebundene reagiren.

Es würde sich danach der Unterschied der beiden Naphtole nicht durch die einfachen, nach der Kekulé-'schen Formel angenommenen α- und β-Stellungen, sondern dadurch erklären, dass im α-Naphtol die Hydroxylgruppe am Kern, im β-Naphtol dagegen an den fetten Theil gebunden ist. Danach käme dem β-Naphtol eine der zwei Formeln:

zu,

während dem α-Naphtol eine der folgenden entsprechen würde:



Die diesbezüglichen Versuche sind im Folgenden kurz beschrieben.

Einwirkung von Salzsäuregas auf ein Gemenge von Acetaldehyd und Phenol in ätherischer Lösung.

Bei einem ersten Versuch wurden 107 grm. Phenol in wenig Aether gelöst und 50 grm. Aldehyd zugesetzt, das Gemisch in eine Kältemischung gestellt und Salzsäuregas eingeleitet. Anfangs wurde alle Salzsäure absorbirt und die Flüssigkeit blieb ganz ruhig. Dann fing diese plötzlich an zu sieden und es trat eine so heftige Reaction ein, dass Aether, Aldehyd und eine schmierige, braunrothe Masse aus dem aufgesetzten Rückflusskühler hinausgeschleudert wurden. In der Flasche, in welcher die Reaction vorgenommen war, und theilweise in dem Kühlrohr, befand sich dann die erwähnte klebrige Masse und noch Phenol, welches bei der Heftigkeit der Reaction gar nicht zur Einwirkung gekommen war.

Nachdem sich durch eine Analyse herausgestellt, dass nicht, wie berechnet, ein Mol. Aldehyd mit **einem** Mol. Phenol, sondern ein Mol. Aldehyd mit **zwei** Mol. Phenol reagiren, wurden bei einem späteren Versuche die Mengenverhältnisse darnach berechnet. Ausserdem wurde stärker verdünnt und gekühlt.

Es verlief dann die Reaction ganz ruhig.

Nach dem Verjagen des Aethers und des gebildeten Wassers hinterblieb wieder der rothe, schmierige Körper. Zur Befreiung desselben von anhaftendem Phenol u. s. w. wurde er längere Zeit mit Wasserdampf behandelt. Der Körper schmilzt in dem heissen Wasser, wird aber beim Erkalten hart und spröde. Er ist so eine braune Masse, die sich leicht zerreiben lässt.

Der Körper ist leicht löslich in Laugen und fällt aus deren Lösung auf Zusatz von Säuren als weisser oder rosa gefärbter Niederschlag aus. In dieser Form hält die Verbindung die unorganischen Salze hartnäckig fest und muss, um gänzlich davon befreit zu werden, sehr sorgfältig und häufig mit warmem Wasser ausgewaschen werden. Auf dem Filter gelingt dies nie vollständig. Der Niederschlag muss vielmehr jedesmal wieder in heissem Wasser suspendirt und von neuem abfiltrirt werden.

Auch das Trocknen dieses Niederschlages ist mit Schwierigkeiten verknüpft, da der feuchte Körper schon in dem mit Wasserdampf geheizten Trockenschrank schmilzt.

Der trockene Körper ist gelblichbraun und fängt bei ca. 125° C. an zu schmelzen, ohne aber auch bei höherer Temperatur zu fliessen.

Am besten und einfachsten reinigt man den Körper, indem man den durch Salzsäure aus der möglichst verdünnten Lösung in Natronlauge gefällten Niederschlag abfiltrirt, diesen im grossen Kolben nochmals mit Wasserdampf behandelt und den nach dem Erkalten der Masse erhaltenen harten Kuchen pulvert. Der Körper zeigt dann zwar eine etwas dunklere Farbe, hat aber dieselbe Zusammensetzung wie der heller gefärbte.

Der Körper ist unlöslich in Wasser, Benzol, Petroläther, dagegen löslich in Aether, Alkohol, Chloroform, Eisessig und Aceton: — ebenso in einem Gemenge von Aether und Benzol. Alle Versuche, den Körper aus einem dieser Lösungsmittel krystallinisch zu erhalten, waren erfolglos: Er schied sich immer als harzige Masse aus.

Eine Verbrennung ergab folgende Resultate:

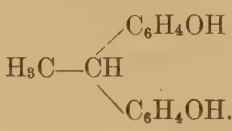
0,4648 grm. ergaben 1,329 grm. CO_2 und 0,2798 grm. H_2O; daraus berechnet sich 77,96% C. und 6,68% H.

Berechnet man aus der Differenz den Sauerstoff und dann aus dem Ganzen die empirische Zusammensetzung, so ergiebt sich als einfachste Formel C_7H_7O. Da aber eine solche Verbindung nicht möglich ist, muss mindestens das Doppelte angenommen werden; und so ergiebt sich dann

$$C_{14}H_{14}O_2.$$

Darnach entsteht der Körper **aus einem Mol. Aldehyd und zwei Mol. Phenol minus ein Mol. Wasser.**

Da die Verbindung aus Phenol entstanden und sich durch ihre Löslichkeit in Laugen noch als phenolartige Verbindung dokumentirt, so ist mit Sicherheit anzunehmen, dass dieselbe ein Diphenol ist und zwar Aethylidendiphenol von der Constitutionsformel:



Die angeführte Analyse mit dieser Formel verglichen ergiebt;

Berechnet:	Gefunden:
C = 78,5%.	77,96%.
H = 6,5%.	6,68%

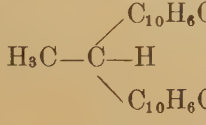
Einwirkung von Salzsäuregas auf ein Gemenge von Acetaldehyd und α-Naphtol in ätherischer Lösung.

72 grm. α-Naphtol wurden in Aether gelöst, 15 grm. Aldehyd zugefügt, mit Eis gekühlt und Salzsäuregas bis zur vollen Sättigung durchgeleitet. Die Reaction verlief wie die vorige; es hinterblieb nach dem Verdunsten des Aethers eine ähnliche, knetbare Masse wie beim vorigen Versuch. Dieselbe wurde auch behufs Reinigung mit Wasserdampf behandelt und zeigte dabei dieselben Eigenschaften wie das eben beschriebene Diphenol. Der Körper ist mit Wasserdämpfen nicht flüchtig, schmilzt in dem heissen Wasser und erstarrt beim Erkalten zu einem braunen, spröden Kuchen.

Er ist ebenso wie die Phenolverbindung in Laugen löslich und wird daraus durch Säuren ebenso wie diese als blassrosa, flockiger Niederschlag gefällt. Letzterer hält auch unorganische Salze hartnäckig fest. Die Verbindung ist genau wie das Phenolderivat unlöslich in Wasser, Benzol und Petroläther, löslich in Aether, Alkohol, Chloroform, Aceton und Eisessig. Krystalle konnten nicht erhalten werden.

Nach all diesem ist anzunehmen, dass wir es mit einer dem Aethylidendiphenol analog zusammengesetzten Verbindung zu thun haben, nämlich mit einem Aethyliden-di-α-naphtol.

Die Constitutionsformel, auf welche die unten angeführte Verbrennung ziemlich stimmt, würde folgende sein:



Verbrennung.

0,187 grm. lieferten 0,5775 grm. CO_2 und 0,0955 grm. H_2O, d. h. 84,22% C. und 5,66% H.

Für die angeführte Formel:

Berechnet:	Gefunden:
C = 84,07%.	84,22%.
H = 5,73%.	5,66%.

Einwirkung von Salzsäure auf ein Gemisch von Acetaldehyd und β-Naphtol in ätherischer Lösung.

72 grm. β-Naphtol und 15 grm. Aldehyd in ätherischer Lösung wurden wie beim vorigen Versuch angegeben, behandelt. Als der Aether verdunstet war, hatte sich das Reactionsprodukt in blumenkohlartigen Krystallen ausgeschieden.

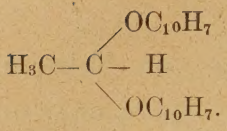
Zur Reinigung wurde der Körper mit Wasserdampf behandelt, wobei sich zeigte, dass er im heissen Wasser nicht schmilzt. Die gereinigte, gelblich gefärbte Verbindung ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol, Aceton, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. In Eisessig und Petroläther ist sie in der Hitze löslich.

Aus heissem Alkohol krystallisirt der Körper in schönen Blättchen, die bei 162 °—163 ° C. (uncorr.) schmelzen. Aus Aether krystallisirt er in feinen Nadeln und aus Aceton in länglichen, rhombischen Tafeln.

In Laugen ist er selbst in der Hitze absolut unlöslich.

Die unten angeführte Verbrennung ergab denselben Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt, wie er sich für das Aethylidendi-α-naphtol berechnet: Es ist also ein mit dieser Verbindung isomerer Körper. Da er in Laugen völlig unlöslich ist, muss angenommen werden, dass **keine freien Hydroxylgruppen** mehr vorhanden sind, dass diese vielmehr die Bindung mit dem Aldehydrest vermittelt haben.

Nach dieser Annahme hat die Verbindung den Character eines Acetals und es kommt ihr die Constitutionsformel:



zu.

Verbrennung.

0,237 grm. ergaben 0,728 grm. CO_2 und 0,125 grm. H_2O, d. h. 83,77% C. und 5,86% H.

Mit der angeführten Formel verglichen ergiebt sich:

Berechnet:	Gefunden:
C = 84,07%.	83,77%.
H = 5,73%.	5,86%.

Die im Vorstehenden beschriebenen Untersuchungen sind im chemischen Laboratorium der Universität Freiburg i. B. auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Prof. Dr. Ad. Claus ausgeführt worden.

Für die mir dabei stets in freundlichster Weise zu Theil gewordene Unterstützung spreche ich meinen hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Ad. Claus sowie Herrn Professor Dr. Willgerodt und Privatdocent Dr. Elbs herzlichen Dank aus.

Freiburg i. Br. im Juli 1886.

Ernst Trainer.